

JP 10-273587

AN 1998:661924 CAPLUS
 DN 129:344552
 TI Aqueous **polyurethane** emulsion compositions, and coatings and adhesives using them
 IN Morishima, Takeshi; Murakami, Shunsuke; Sasahara, Toshiaki; Konishi, Noboru
 PA Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L075-04
 ICS C08L057-00; C09D157-00; C09D175-04; C09J157-00; C09J175-04
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 38

FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10273587	A2	19981013	JP 1997-92837	19970328
PRAI	JP 1997-92837		19970328		
AB	The title compns. contain aq. polyurethane emulsions (A) and aq. resin emulsions (B) obtained from unsatd. monomers at solids wt. ratio				

A/B

95/5-5/95. The A emulsions are obtained by reaction of org. **diisocyanates**, gtoreq.1 polyol of polyester polyols, polyether polyols, and polycarbonate polyols, chain extenders, CO2H-contg. low-mol.-wt. polyols, and neutralizers. The B emulsions are selected

from

emulsions based on isoprene, chloroprene, styrene (I)-butadiene (II), nitrile-II, II, vinyl chloride, vinylpyridine-I-II, polybutene, polyethylene, vinyl acetate (III), ethylene-III, vinylidene chloride, Me methacrylate-II, and their carboxy-modified emulsions. The coatings and adhesives from the compns. have high adhesion strength to nonpolar substrates. Thus, 50 parts (A) [prepd. from polypropylene glycol 345, hydrogenated xylylene **diisocyanate** 77.8, dimethylolpropionic acid 11.7, isophoronediamine 13.4, ethanolamine 2.67, and Et3N 17.7

parts]

was mixed with 50 parts Kuraprene LIR 700 (isoprene-based) as (B) to give a compn., which was mixed with 20% (based on solids parts) Aquanate 100 (**polyisocyanate**) and 15% Kyowanol M (additive) to give an adhesive. The adhesive showed good adhesion to polypropylene, PET, and nylon films.

ST

aq **polyurethane** emulsion coating; adhesive aq **polyurethane** emulsion; polypropylene glycol **polyurethane** coating; xylylene **diisocyanate** **polyurethane** adhesive; methylolpropionic acid **polyurethane** coating; isophorone **diisocyanate** **polyurethane** adhesive; isoprene rubber **polyurethane** coating

IT

Nitrile rubber, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (Croslene NA 10; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT

Neoprene rubber, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (Denka Chloroprene LA 50; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT

Styrene-butadiene rubber, uses

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (JSR 0561; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar

chain ext

substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Butadiene rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (JSR 0700; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Isoprene rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (Kuraprene LIR 700; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Synthetic rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (butadiene-Me methacrylate, Croslene 2M 33A; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Acrylic rubber
 Synthetic rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (butadiene-Me methacrylate, carboxylated, Croslene 2M30; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Synthetic rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (butadiene-styrene-vinylpyridine, Nipol 2518FS; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Styrene-butadiene rubber, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (carboxy-contg., JSR 0668; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Adhesives
 (emulsion; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Coating materials
 Coating materials
 (emulsions, water-thinned; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polyesters, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (hydroxy-terminated, polymers with TDI, dimethylolbutanoic acid, neopentyl glycol, and Aquanate 100; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT **Polyurethanes**, uses
Polyurethanes, uses
Polyurethanes, uses
Polyurethanes, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (polyamide-polyoxyalkylene-polyurea-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polyureas
 Polyureas

Polyureas
Polyureas
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyamide-polyoxyalkylene-**polyurethane**-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polyoxyalkylenes, uses
Polyoxyalkylenes, uses
Polyoxyalkylenes, uses
Polyoxyalkylenes, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyamide-polyurea-**polyurethane**-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT **Polyurethanes**, uses
Polyurethanes, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polycarbonate-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT **Polyurethanes**, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyester-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polyoxyalkylenes, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polymer with hydrogenated xylylene **diisocyanate**, dimethylolpropionic acid, isophoronediamine, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT **Polyurethanes**, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyoxyalkylene-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polyamides, uses
Polyamides, uses
Polyamides, uses
Polyamides, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyoxyalkylene-polyurea-**polyurethane**-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Polycarbonates, uses
Polycarbonates, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(**polyurethane**-; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)

IT Synthetic rubber, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

- (vinyl acetate; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT Synthetic rubber, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(vinyl chloride-based; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 24937-78-8, Ethylene-vinyl acetate copolymer
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(Evadic EV 260; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 25167-67-3, Butene
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(HV 100; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 9002-88-4
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(Sunstar Porijon E 162; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 9003-17-2
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(butadiene rubber, JSR 0700; coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 126-30-7DP, polymer with polyester diol, TDI, dimethylolbutanoic acid, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 2855-13-2DP, Isophoronediamine, polymer with propylene glycol, hydrogenated xylylene **diisocyanate**, dimethylolpropionic acid, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 4767-03-7DP, polymer with propylene glycol, hydrogenated xylylene **diisocyanate**, isophoronediamine, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 25322-69-4DP, polymer with hydrogenated xylylene **diisocyanate**, dimethylolpropionic acid, isophoronediamine, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 25854-16-4DP, Xylylene **diisocyanate**, hydrogenated, polymer with propylene glycol, dimethylolpropionic acid, isophoronediamine, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 26471-62-5DP, TDI, polymer with polyester diol, dimethylolbutanoic acid, neopentyl glycol, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 56743-27-2DP, Dimethylolbutanoic acid polymer with polyester diol, TDI, neopentyl glycol, salt with triethylamine, and polymer with Aquanate 100 197808-83-6DP, Aquanate 100, polymer with propylene glycol, hydrogenated xylylene **diisocyanate**, dimethylolpropionic acid, and isophorone **diisocyanate** 215431-26-8P, Aquanate 100-dimethylolpropionic acid-isophorone **diisocyanate**-isophorone diamine-polytetramethylene glycol copolymer triethylamine salt 215431-28-0P, Aquanate 100-dimethylolbutanoic acid-MDI-polytetramethylene glycol-neopentyl glycol copolymer triethylamine salt 215432-00-1P, Aquanate 100-carbonic acid-4,4'-dicyclohexylmethane **diisocyanate**-4,4'-dicyclohexylmethanediamine-dimethylolpropionic acid-1,6-hexanediol-isophorone **diisocyanate**-neopentyl glycol copolymer triethylamine salt
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(coatings and adhesives with good adhesion to nonpolar substrates obtained from aq. **polyurethane** emulsion compns.)
- IT 121-44-8DP, reaction product with carboxy-contg. **polyurethane**
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273587

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

57/00

57/00

C 0 9 D 157/00

C 0 9 D 157/00

175/04

175/04

C 0 9 J 157/00

C 0 9 J 157/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-92837

(22) 出願日

平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72) 発明者 森島 剛

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72) 発明者 村上 俊介

神奈川県横浜市港北区綱島東3-5-37

(72) 発明者 笹原 俊昭

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-42-16

(72) 発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54) 【発明の名称】 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物並びにこれを用いた水性エマルジョン塗料及び接着剤

(57) 【要約】

【課題】 水性ポリウレタンエマルジョンと不飽和単量体から得られる水系樹脂エマルジョンからなる水性ポリウレタン系エマルジョン組成物、並びに、塗膜外観、柔軟性、耐候性に優れた水性エマルジョン塗料及びあらゆる基材との接着に優れた水性エマルジョン接着剤を提供する。

【解決手段】 特定の有機ジイソシアネート、ポリオール、鎖延長剤、カルボン酸含有低分子ポリオールを反応させて得られた水性ポリウレタンエマルジョンと特定の水系樹脂エマルジョンからなる水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を塗料に用いたところ、良好な密着性、柔軟性を示した。また、これを接着剤に用いたところ、あらゆる基材に対して良好な接着性を示した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

(A) 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物が、水性ポリウレタンエマルジョン(a)と不飽和単量体から得られる水系樹脂エマルジョン(b)を混合し、かつ、(a)/(b)が固形分重量比で95/5～5/95であること。

(B) 水性ポリウレタンエマルジョン(a)が、少なくとも以下に示す(イ)～(ホ)を反応させて得られたものであること。

(イ) 有機ジイソシアネート。

(ロ) ポリエステルポリオール、
ポリエーテルポリオール、
ポリカーボネートポリオール、
の中から少なくとも1種類以上選択される高分子ポリオール。

(ハ) 鎖延長剤。

(ニ) カルボン酸含有低分子ポリオール。

(ホ) 中和剤。

(C) 水系樹脂エマルジョン(b)が、以下に示すものの中から少なくとも1種類以上選択されるものであること。

イソブレン系エマルジョン、
クロロブレン系エマルジョン、
スチレン-ブタジエン系エマルジョン、
ニトリル-ブタジエン系エマルジョン、
ブタジエン系エマルジョン、
塩化ビニル系エマルジョン、
ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン系エマルジョン、
ポリブテン系エマルジョン、
ポリエチレン系エマルジョン、
酢酸ビニル系エマルジョン、
エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、
塩化ビニリデン系エマルジョン、
メチルメタクリレート-ブタジエン系エマルジョン、
及びこれらのラテックスをカルボキシル変性したもの

【請求項2】 次の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

(A) 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物が、水性ポリウレタンエマルジョン(a)と不飽和単量体からの水系樹脂エマルジョン(b)を混合し、かつ、(a)/(b)が固形分重量比で95/5～5/95であること。

(B) 水性ポリウレタンエマルジョン(a)が、少なくとも以下に示す(イ)～(ホ)を反応させて得られたものであること。

(イ) トルエンジイソシアネート、

ジフェニルメタンジイソシアネート、

イソホロンジイソシアネート、

水素添加キシリレンジイソシアネート、

水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートの中から少なくとも1種類以上選択される有機ジイソシアネート。

(ロ) 酸成分が、芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸=35/65～65/35(重量比)であるポリエステルジオール、

エチレンオキサイドユニットが50モル%以下のポリエーテルジオール、

1, 6-ヘキサジオールを用いたポリカーボネートジオール、

の中から少なくとも1種類以上選択される高分子ポリオール。

(ハ) 炭素数15以下の鎖延長剤。

(ニ) 2, 2-ジメチロールプロピオン酸、

2, 2-ジメチロールブタン酸の中から少なくとも1種類以上選択されるカルボン酸含有低分子ポリオール。

(ホ) 中和剤。

20 (C) 水系樹脂エマルジョン(b)が、イソブレンラテックスを用いたものであること。

【請求項3】 請求項1及び/又は請求項2記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いることを特徴とする水性エマルジョン塗料。

【請求項4】 請求項1及び/又は請求項2記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いることを特徴とする水性エマルジョン接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は、水性ポリウレタンエマルジョン及び不飽和単量体から得られる水系樹脂エマルジョン組成物並びに種々の材料、特に非極性基材への接着性、密着性が良好な水性接着剤及び水性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、接着剤、塗料等の分野では、有機溶剤系のものが主流であったが、大気汚染防止、消防法上の規制、労働衛生等の観点から、水系のものが採用され始めている。この水性接着剤、塗料用の樹脂として、

ポリエステルベースやポリエーテルベースのポリウレタン系樹脂にカルボン酸塩等の親水性極性基を含有させたもの等が提案されている。例えば、

・特開平4-68022号公報には、水酸基含有ポリアルキレンオキサイドとポリイソシアネートから得られる

ポリウレタン樹脂の水性分散体を示されている。

・特開平5-117358号公報には、分子量が15,000～10,000の両末端水酸基含有ポリエステルジオールと、少なくとも1個のイソシアネート基を有するイソシアネート単量体から得られる水系ポリウレタン樹脂組成物が示されている。

・特公平5-86829号公報には、水酸基含有水素添加ポリブタジエンを含有させた水性ポリウレタン樹脂系接着剤が示されている。

・特開平6-65552号公報には、水性ポリウレタンエマルジョンとゴムラテックスを配合した水性接着剤が示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の水性ポリウレタンエマルジョンは、実際の使用に当たっては様々な問題が指摘されている。例えば、

・特開平4-68022号公報記載の水性ポリウレタンエマルジョンは、ポリエーテルベースのため、耐水性等に難があった。

・特開平5-117358号公報記載の水系ポリウレタン樹脂は、ポリエチレンテレフタレートやナイロンといった、いわゆる極性基材に対する接着性、密着性は良好であるが、非極性基材に対する接着性は満足できるものではなかった。

・特公平5-86829号公報記載の水性ポリウレタン系接着剤は、導入している水酸基含有水素添加ポリブタジエンが、直鎖ユニットと側鎖ユニットの比率が極端に偏っているため、ポリオレフィン部分の結晶性が大きくなりすぎている。そのため得られる接着剤は基材に対して接着性、密着性が良好なものではない。また、従来の水酸基含有ポリブタジエン等の水酸基含有ポリオレフィン、官能基数が2を越えるため、目的とするポリウレタン樹脂そのものが得られにくかった。

・特開平6-65552号公報の水性接着剤は、プライマー成分が必要であるため、作業性に劣った。

【0004】本発明は、水性ポリウレタン系エマルジョン組成物並びに汎用的なポリオレフィンを含めた全てのプラスチック等様々な基材への接着性、密着性を十分に満足させ、経時安定性、耐久性に優れた水系接着剤及び水系塗料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は以下の(1)～(4)に示されるものである。

(1) 次の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とする水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

(A) 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物が、水性ポリウレタンエマルジョン(a)と不飽和単量体から得られる水系樹脂エマルジョン(b)を混合し、かつ、

(a)/(b)が固形分重量比で95/5～5/95であること。

(B) 水性ポリウレタンエマルジョン(a)が、少なくとも以下に示す(イ)～(ホ)を反応させて得られたものであること。

(イ) 有機ジイソシアネート。

(ロ) ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、の中から少なくとも

1種類以上選択される高分子ポリオール。

(ハ) 鎖延長剤。

(ニ) カルボン酸含有低分子ポリオール。

(ホ) 中和剤。

(C) 水系樹脂エマルジョン(b)が、以下に示すものの中から少なくとも1種類以上選択されるものであること。

イソブレンラテックス、クロロブレン系エマルジョン、スチレン-ブタジエン系エマルジョン、ニトリル-ブタジエン系エマルジョン、ブタジエン系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン系エマルジョン、ポリブテン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニリデン系エマルジョン、メチルメタクリレート-ブタジエン系エマルジョン、及びこれらのラテックスをカルボキシル変性したもの

【0006】(2) 次の(A)～(C)の条件を満たすことを特徴とする前記(1)記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物。

(A) 水性ポリウレタン系エマルジョン組成物が、水性ポリウレタンエマルジョン(a)と不飽和単量体からの水系樹脂エマルジョン(b)を混合し、かつ、(a)/(b)が固形分重量比で95/5～5/95であること。

(B) 水性ポリウレタンエマルジョン(a)が、少なくとも以下に示す(イ)～(ホ)を反応させて得られたものであること。

(イ) トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートの中から少なくとも1種類以上選択される有機ジイソシアネート。

(ロ) 酸成分が、芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸=35/65～65/35(重量比)であるポリエステルジオール、エチレンオキサイドユニットが50モル%以下のポリエーテルジオール、1,6-ヘキサジオールを用いたポリカーボネートジオール、の中から少なくとも1種類以上選択される高分子ポリオール。

(ハ) 炭素数15以下の鎖延長剤。

(ニ) 2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸の中から少なくとも1種類以上選択されるカルボン酸含有低分子ポリオール。

(ホ) 中和剤。

(C) 水系樹脂エマルジョン(b)が、イソブレンラテックスを用いたものであること。

【0007】(3) 前記(1)及び/又は(2)記載の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いることを特徴とする水性エマルジョン塗料。

【0008】(4) 前記(1)及び/又は(2)記載

の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物を用いることを特徴とする水性エマルジョン接着剤。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)に使用される有機ジイソシアネート(イ)は、トルエンジイソシアネート(以下TDIと称する)、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと称する)、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下IPDIと称する)、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート(以下H₆XDIと称する)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート(以下H₁₂MDIと称する)、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ジイソシアネートは単独でも用いることができるし、混合物にして用いても良い。更には、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。

【0010】これらの有機ポリイソシアネートではTDI、MDI、IPDI、H₆XDI、H₁₂MDIが好ましい。

【0011】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)に使用される高分子ポリオール(ロ)は、数平均分子量500~10,000のポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールから少なくとも1種類以上選択されるものである。

【0012】ポリエステルポリオールとしては、フタル酸、イソフタル酸(以下iPAと称する)、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、ククタコン酸、アゼライン酸(以下AZAと称する)、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸、ヘミメリチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノ

ンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸又は無水物等の1種類以上と、エチレングリコール(以下EGと称する)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-アロバンジオール、1, 3-アロバンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール(以下1, 6-HDと称する)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール(以下NPGと称する)、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールアロバン、グリセリン、ヘキサントリオール、クオドロール等の低分子ジオール、低分子トリオール等の1種類以上との脱水縮合反応から得られる。更に、 ϵ -カプロラクトン、アルキル置換 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、アルキル置換 δ -バレロラクトン等の環状エステル(いわゆるラクトン)モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等がある。

【0013】これらのポリエステルポリオールでは、酸成分が芳香族ジカルボン酸/脂肪族ジカルボン酸=35/65~65/35(重量比)であるポリエステルジオールが好ましく、更にはポリオール成分に炭素数8以下の低分子ポリオールを用いたものが好ましい。

【0014】ポリエーテルポリオールとしては、前述の低分子ポリオールやグリセリン、トリメチロールアロバン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、また、シュクロース、グルコース、フラクトース等のシュガー系アルコール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等のような活性水素基を2個以上有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド(以下EOと称する)、プロピレンオキサイド(以下POと称する)、ブチレンオキサイド、アミレンオキサイド、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は混合物から公知の方法により付加重合することで得られる。

【0015】これらのポリエーテルポリオールでは、EOユニットが50モル%以下のポリエーテルジオールが好ましい。

【0016】ポリカーボネートポリオールとしては、前述のポリエステルポリオール源の低分子ポリオールの1種類以上とジアルキルカーボネート、ジアルキレンカーボネート、ジフェニルカーボネートとのいずれかの脱アルコール反応、脱グリコール反応や脱フェノール反応か

ら得られる。また、上記のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールとの共重合体も使用できる。

【0017】これらのポリカーボネートポリオールでは、1, 6-HDを用いたポリカーボネートジオールが好ましく、更には原料ポリオール中における1, 6-HDが50モル%以上のものが好ましい。

【0018】また、前記の高分子ポリオールには、ウレア樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール等活性水素基を2個以上含有するものであれば、高分子ポリオールとして用いることができる。

【0019】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)に使用される鎖延長剤(ハ)としては、分子量18~500の水、尿素、低分子ポリオールや低分子ポリアミンや低分子アミノアルコール等があり、これらは単独又は2種類以上用いてもよい。

【0020】鎖延長剤としての低分子ポリオールは、前記のポリエステルポリオール源の低分子ポリオールがある。

【0021】低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン(以下IPDAと称する)、メンセンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、キシレンジアミン、ピペラジン、水素添加キシリレンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン(以下H₁₂MDAと称する)等の単品又はこれらの2種類以上の混合物がある。

【0022】アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等がある。

【0023】これらの鎖延長剤では、炭素数15以下のものが好ましい。

【0024】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)に使用されるカルボン酸含有低分子ポリオール(ニ)としては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸(以下DMPAと称する)、2, 2-ジメチロールブタン酸(以下DMBAと称する)、2, 2-ジメチロール吉草酸等のカルボン酸含有ポリオール、イミノジ酢酸とグリシドールの付加物等が挙げられる。これらは、そのまま鎖延長剤的に用いられてもよいし、ポリオール中に導入されていてもよい。

【0025】これらのカルボン酸含有低分子ポリオールでは、DMPA、DMBAの少なくとも1種類を用いることが好ましい。

【0026】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)に使用される中和剤(ホ)としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミ

ン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種類以上の混合物でも使用することができる。

【0027】前記の親水性極性基は、最終的には塩の形でポリウレタン樹脂中に存在することになるが、中和してから樹脂中に導入しても良いし、極性基を樹脂中に導入してから中和しても良い。

【0028】本発明における水性ポリウレタンエマルジョン(a)には、その他の親水性極性基を導入してもよい。例えば、スルホン酸塩基、リン酸塩基、ホスフィン酸塩基、ホスホン酸塩基等のようなアニオン性極性基、3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基等のようなカチオン性極性基、カルボキシルペタイン基、スルホペタイン基、ホスホペタイン基等のような両性極性基、オキシエチレン基等のようなノニオン性極性基等が挙げられる。

【0029】水系ポリウレタンエマルジョン(a)におけるカルボン酸塩導入量は、固形分換算で0.1~3.0mmol/gであり、好ましくは、0.2~2.9mmol/gである。カルボン酸塩導入量が前述の下限未満の場合は、ポリウレタン樹脂がうまく水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポリウレタン系樹脂の耐水性が不足する。

【0030】本発明のポリウレタン系樹脂組成物には、必要に応じて反応停止剤を使用することができる。反応停止剤としてはモノアルコール、モノアミン、アミノアルコール等や、これらの混合物があり、また、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等のようなモノイソシアネートも反応停止剤として使用できる。

【0031】具体的なモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等がある。モノアミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミンがある。アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

【0032】本発明に用いるポリウレタン樹脂の製造方法としては、活性水素過剰の雰囲気中で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをNCO基過剰で反応させてNCO末端プレポリマーを

合成しておき、その後、活性水素化合物を反応させるアレボリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウレタン樹脂を水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないで樹脂を合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる

【0033】ワンショット法の場合、活性水素/NCOの比は、0.5～1未満であり、好ましくは、0.8～1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタン樹脂の分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合は、樹脂を合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【0034】アレボリマー法の場合、アレボリマー合成時の活性水素/NCOの比は1.1～5.0であり、好ましくは1.5～4.0である。1.1未満の場合は、アレボリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を超える場合は、接着性に乏しくなる。

【0035】有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール（コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤）、ソルベッソ（エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤）等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種又は2種以上使用することができる。

【0036】本発明に使用するイソシアネート基末端アレボリマーや、ポリウレタン樹脂を合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。ウレタン化時の反応温度は、10～100℃、好ましくは30～80℃である。

【0037】このようにして得られるポリウレタン系樹脂の数平均分子量は、5,000以上が好ましく、特に10,000以上が好ましい。ポリウレタン樹脂の数平均分子量が5,000未満の場合は、耐久性に乏しくなる。

【0038】本発明における不飽和単量体からの水系樹脂エマルジョン(b)としては、イソブレン系エマルジョン、クロロブレン系エマルジョン、スチレン-ブタジエン系エマルジョン、ニトリル-ブタジエン系エマルジ

ョン、ブタジエン系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、ビニルピリジン-スチレン-ブタジエン系エマルジョン、ポリブテン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニリデン系エマルジョン、メチルメタクリレート-ブタジエン系エマルジョン、及びこれらのラテックスをカルボキシル変性したもののから少なくとも1種類以上選択されるものである。

【0039】本発明に用いることのできる具体的な水系樹脂エマルジョンとしては、例えば以下のものが挙げられる。

イソブレンラテックス:

クラブレン LIR-700 (クラレ製)

クロロブレンラテックス:

デンカクロロブレン LA-50、LT-50 (電気化学工業製)

スチレン-ブタジエンラテックス:

JSR 0561、2108 (日本合成ゴム製)

Nipol LX119 (日本ゼオン製)

ニトリル-ブタジエンラテックス:

Nipol 1551、1577 (日本ゼオン製)

ブタジエンラテックス:

JSR 0700 (日本合成ゴム製)

Nipol LX111 (日本ゼオン製)

塩化ビニルラテックス:

ゼオン 151、351、576 (日本ゼオン製)

ビニルピリジン-スチレン-ブタジエンラテックス:

Nipol 2518FS (日本ゼオン製)

JSR 0650 (日本合成ゴム製)

ポリブテンラテックス:

HV-100、300 (日石樹脂化学製)

ポリエチレンラテックス:

サンスターポリジョン E-162、E-362 (サンスター技研製)

酢酸ビニルラテックス:

スミカフレックス S-500、S-510 (住友化学工業製)

エチレン-酢酸ビニルラテックス:

エバディック EV-15、260 (大日本インキ化学工業製)

塩化ビニリデンラテックス:

サランラテックス 103S (旭ダウ製)

メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス

クロスレン 2M-33A、2M-36 (武田薬品工業製)

カルボキシル変性スチレン-ブタジエンラテックス:

JSR 0668、0691、0591 (日本合成ゴム製)

カルボキシル変性ニトリル-ブタジエンラテックス:

クロスレン NA-10、11 (武田薬品工業製)

カルボキシル変性メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス

クロスレン 2M-30、2M-38 (武田薬品工業製)

【0040】本発明に用いる水系樹脂エマルジョン (b) としては、イソブレン系エマルジョン、クロロブレン系エマルジョン、ニトリル-ブタジエン系エマルジョン、ブタジエン系エマルジョン、ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン系エマルジョン、ポリブテン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、メチルメタクリレート-ブタジエン系エマルジョン及びこれらのカルボキシル変性したものの中から少なくとも1種類以上選択されるものが好ましく、更にはイソブレン系ラテックス及びこれをカルボキシル変性したものを含有するものが最も好ましい。

【0041】また、不飽和単量体から得られる水系樹脂エマルジョンには、上記以外のアクリル系エマルジョン、天然ゴムラテックス等公知の水性樹脂エマルジョンを併用してもよい。更に本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物に水性アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、水性ポリエステル樹脂、水性ポリオレフィン樹脂等他の水性樹脂と混合してもよい。

【0042】本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物における水性ポリウレタンエマルジョン (a) と水系樹脂エマルジョン (b) の配合比は、固形分換算比で、 $(a)/(b) = 95/5 \sim 5/95$ である。水性ポリウレタンエマルジョンが5重量%未満の場合は、ポリオレフィン等の非極性基材への密着性に乏しくなる。また、水系樹脂エマルジョンが5重量%未満の場合は、ポリエステルやナイロン等の極性基材への密着性に乏しくなる。

【0043】本発明の水性接着剤は、本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物に、必要に応じて水性接着剤システムで慣用される添加剤及び助剤を配合して得られる。例えば、顔料、溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等である。配合方法は、攪拌、分散等公知の方法で得られる。なお、必要に応じて、使用直前にアクアネート-100 (日本ポリウレタン工業製 水分散性ポリイソシアネート) のような硬化剤を配合しても良い。

【0044】本発明の水性塗料は、本発明の水性ポリウレタン系エマルジョン組成物に、必要に応じて水性塗料システムで慣用される添加剤及び助剤を配合して得られる。例えば、顔料、溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等である。配合方法は、攪拌、分散等公知の方法で

得られる。なお、必要に応じて、使用直前にアクアネート-100 (日本ポリウレタン工業製 水分散性ポリイソシアネート) のような硬化剤を配合しても良い。

【0045】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0046】〔水性ポリウレタンエマルジョンの合成〕

10 合成実施例1

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器に、数平均分子量2,000のポリ(オキシテトラメチレン)ジオール (以下PTG-2000と称する) を344部、IPDIを126部、ジブチルチンジラウレート (以下、DBTDLと称する) を0.03部仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、DMPAを23.5部、トリエチルアミン (以下TEAと称する) を17.7部、アセトンを194部を加えて3時間反応させた。更にこの反応液にアセトンを216部を加えて30℃まで冷却し、IPDAが33.5部、モノエタノールアミン (以下MEAと称する) が2.67部、イソプロピルアルコール (以下IPAと称する) が103部、水が778部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分40%、粘度100cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョンPU-1を得た。

【0047】合成実施例2

合成実施例1と同様な反応器に、数平均分子量2,000のポリ(オキシプロピレン)グリコール (以下PPG-2000と称する) を345部、H₆XDIを77.8部、DBTDLを0.03部仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、DMPAを11.7部、TEAを8.85部、アセトンを177部を加えて3時間反応させた。更にこの反応液にアセトンを175部を加えて30℃まで冷却し、IPDAが13.4部、MEAが1.07部、IPAが87.9部、水が1039部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分30%、粘度1000cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョンPU-2を得た。

【0048】合成実施例3

合成実施例1と同様な反応器に、数平均分子量1,000のポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール (以下、PCD-1000と略称する) を175部、NPGを9.11部、H₁₂MDIを138部、IPDIを38.9部、DBTDLを0.02部仕込み、80℃で2時間反応させた。次いでこの反応液を50℃まで冷却した後、DMPAを35.2部、TEAを26.6部、アセトンを143部を加えて3時間反応させた。更にこの反応液にアセトンを176部を加えて30℃まで冷却

し、 H_{12} MDAが26.8部、MEAが2.14部、IPAが79.7部、水が637部からなる混合液を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンとIPAを留去して、固形分30%、粘度3000cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョンPU-3を得た。

【0049】合成実施例4

合成実施例1と同様な反応器に、数平均分子量2,000で、 $iPA/AZA=1/1$ (重量比)、 $NPG/EG=9/1$ (重量比)の混合カルボン酸及び混合低分子ポリオールから得られるポリエステルジオール (以下PES-2000と称する)を343部、NPGを36.5部、DMBAを26.2部、TDIを119部、アセトンを208部、DBTDLを0.03部を仕込み、50℃で10時間反応させた。次いでこの反応液にTEAを17.7部、アセトンを301部を加えた後、水12*

*08部を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンを留去して、固形分30%、粘度1000cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョンPU-4を得た。

【0050】合成実施例5

合成実施例1と同様な反応器に、PTG-2000を345部、NPGを18.2部、DMBAを26.2部、MDIを125部、アセトンを202部を0.03部を仕込み、50℃で10時間反応させた。次いでこの反応液にTEAを17.7部、アセトンを293部を加えた後、水1183部を加えて高速攪拌し、この液よりアセトンを留去して、固形分30%、粘度3500cP/25℃の水性ポリウレタンエマルジョンPU-5を得た。表1に合成実施例1～5を示す。

【0051】

【表1】

		合成実施例				
		1	2	3	4	5
高分子 ポリオール (部)	PTG-2000	344				345
	PPG-2000		345			
	PCD-1000			175		
	PES-2000				343	
有機ジ イソシアネート (部)	IPDI	126		38.9		
	H_6 XDI		77.8			
	H_{12} MDI			138		
	TDI				119	
	MDI					125
DBTDL (部)		0.03	0.03	0.02	0.03	
カルボン酸含有 低分子ポリオール (部)	DMPA	23.5	11.7	35.2		
	DMBA				26.2	26.2
鎖延長剤 (部)	NPG			9.11	36.5	18.2
	IPDA	33.5	13.4			
	H_{12} MDA			26.8		
反応停止剤 MEA (部)		2.67	1.07	2.14		
中和剤 TEA (部)		17.7	8.85	26.6	17.7	17.7
アセトン (部)		410	352	319	509	495
IPA (部)		103	87.9	79.7		
水 (部)		778	1039	637	1208	1183
Δ アセトン (部)		Δ 410	Δ 352	Δ 319	Δ 509	Δ 495
Δ IPA (部)		Δ 103	Δ 87.9	Δ 79.7		
固形分 (%)		40	30	40	30	30
粘度 (cP/25℃)		100	1,000	3,000	1,000	3,500
水性ポリウレタン系 エマルジョン組成物		PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5

【0052】表1において

PTG-2000: 数平均分子量2,000のポリテトラメチレングリコール

PPG-2000: 数平均分子量2,000ポリプロピレングリコール

PCD-1000: 数平均分子量1,000のポリ(ヘキサメチレンカーボネート)ジオール

PES-2000: $iPA/AZA=1/1$ 、 $NPG/\ast 50$

$\ast EG=1/1$ (重量比)の混合カルボン酸及び混合低分子ジオールから得られる数平均分子量2,000ポリエステルジオール

IPDI : イソホロンジイソシアネート

H_6 XDI : 水素添加キシリレンジイソシアネート

H_{12} MDI : 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

TDI : トルエンジイソシアネート
 MDI : 4,4'-ジフェニルメタンジイソ
 シアネート
 DBTDL : ジブチルチンジラウレート
 DMPA : ジメチロールプロピオン酸
 DMBA : ジメチロールブタン酸
 TEA : トリエチルアミン
 NPG : ネオペンチルグリコール
 IPDA : イソホロンジアミン
 H₁₂MDA : 4,4'-ジシクロヘキシルメタン
 ジアミン
 MEA : モノエタノールアミン

*【0053】[水性ポリウレタン系エマルジョン組成物の調製]

実施例1

PU-1にpH=8に調製したクラブレン LIR-700をPU-1/LIR-700=70/30(固形分換算)になるように配合した。得られた水性ポリウレタン系エマルジョン組成物をE-1とする。

【0054】実施例2~20、比較例1~4

表2~4に示す割合で、実施例1と同様にして水性ポリウレタン系エマルジョン組成物をE-2~24を得た。

【0055】

*【表2】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
水性 ポリウレタン (a) (部)	PU-1	90					70		
	PU-2			50				70	
	PU-3		70						70
	PU-4				70				
	PU-5					30			
水系樹脂 エマルジョン (b) (部)	(A)	10	30	50	30	70			
	(B)						30		
	(C)							30	
	(D)								30
水系ポリウレタン系 エマルジョン		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8

【0056】

※ ※【表3】

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16		
水性 ポリウレタン (a) (部)	PU-1			70						70	
	PU-2				70						
	PU-3					70					
	PU-4	70					70				
	PU-5		70					70			
水系樹脂 エマルジョン (b) (部)	(E)	30									
	(F)		30								
	(G)			30							
	(H)				30						
	(I)					30					
	(J)						30				
	(K)							30			
	(L)									30	
水系ポリウレタン系 エマルジョン		E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16		

【0057】

★ ★【表4】

17

18

		実施例				比較例			
		17	18	19	20	1	2	3	4
水性 ポリウレタン (a) (部)	PU-1					100			
	PU-2	70						99.5	
	PU-3		70				100		
	PU-4			70					0.5
	PU-5				70				
水系樹脂 エマルジョン (b) (部)	(A)							0.5	99.5
	(M)	30							
	(N)		30						
	(O)			30					
	(P)				30				
水系ポリウレタン系 エマルジョン		E-17	E-18	E-19	E-20	E-21	E-22	E-23	E-24

【0058】表2～4において、水系樹脂エマルジョン (b) の記号は以下の通りである。

(A) : クラブレ LIR-700 (クラレ製 イソプレネ系)

(B) : デンカクロロブレ LA-50 (電気化学工業製 クロロブレ系)

(C) : JSR 0561 (日本合成ゴム製 スチレン-ブタジエン系)

(D) : Nipol 1551 (日本ゼオン製 ニトリル-ブタジエン系)

(E) : JSR 0700 (日本合成ゴム製 ブタジエン系)

(F) : ゼオン 151 (日本ゼオン製 塩化ビニル系)

(G) : Nipol 2518FS (日本ゼオン製 ビニルピリジーン-スチレン-ブタジエン系)

(H) : HV-100 (日石樹脂化学製 ポリブテン系)

(I) : サンスターポリジョン E-162 (サンスター技研製 ポリエチレン系)

(J) : スミカフレックス S-500 (住友化学工業製 酢酸ビニル系)

(K) : エバディック EV-260 (大日本インキ化学工業製 エチレン-酢酸ビニル系)

(L) : サランラテックス 103S (旭ダウ製 塩化ビニリデン系)

(M) : クロスレン 2M-33A (武田薬品工業製 メチルメタクリレート-ブタジエン系)

(N) : JSR 0668 (日本合成ゴム製 カルボキシル変性スチレン-ブタジエン系)

(O) : クロスレン NA-10 (武田薬品工業製 カルボキシル変性ニトリル-ブタジエン系)

(P) : クロスレン 2M-30 (武田薬品工業製 カルボキシル変性メチルメタクリレート-ブタジエン系)

全て固形分換算して配合した。

【0059】〔塗膜作成〕

*実施例21

実施例1で調製したE-1に、アクアネート100 (自己乳化型ポリイソシアネート、日本ポリウレタン工業製) を全固形分に対して20部、キョウワノールM (造膜助剤 協和発酵工業製) を全固形分に対して15部を配合して、クリアー塗料を調製した。この塗料を用いて、ポリプロピレン板にバーコーターで乾燥塗膜30～40μになるように塗装した後、80℃で20分間乾燥を行い、更に室温で5時間静置して塗装サンプルを得た。

【0060】実施例22、比較例5、6

E-1の代わりにE-2、21、22を用いて、表5に示す割合で配合し、クリアー塗料を調製した。これらの塗料を実施例21と同様の方法で塗装サンプルを得た。

【0061】実施例21、22及び比較例5、6における塗膜の密着性、柔軟性を評価した。密着性は、JIS K-5400の基盤目テープ法に準じて測定した。柔軟性については、温冷繰返し試験にて評価した。基盤目テープ法：塗膜にカッターガイドを用いてカッターナイフで1mm四方の100個のマス目状に切れ込みを入れ、その上からセロハンテープで圧着し、その後瞬間的にはがし、塗膜のはがれ状態を見た。

10：塗膜のはがれが認められない

8：塗膜のはがれが0～5%

6：塗膜のはがれが5～15%

4：塗膜のはがれが15～35%

2：塗膜のはがれが35～65%

0：塗膜のはがれが65%以上

温冷繰返し法：塗膜を-20℃で1時間、50℃で1時間のサイクルで10サイクル後の塗膜外観を評価

○：塗膜に割れが認められない

×：塗膜に割れ発生

実施例21、22及び比較例5、6に塗膜の評価を表5に示す。

【0062】

【表5】

*

	実施例		比較例	
	21	22	5	6
水系ポリウレタン系 エマルジョン	E-1	E-2	E-21	E-22
密着性	10	10	6	2
柔軟性	○	○	×	×

【0063】〔接着剤調製〕

実施例23

実施例3で調製したE-3に、アクアネート100を全固形分に対して20部、キョウワノールMを全固形分に対して15部を配合し、接着剤を調製した。

【0064】実施例24、25、比較例7、8

E-3の代わりにE-4、5、23、24を用いて、表3に示す割合で配合し、接着剤を調製した。

【0065】〔接着試験〕調製した接着剤をバーコーターNo. 6にて、塗布量がドライで2g毎平方メートルになるように、以下に示すフィルムの組み合わせで両面に塗布した。

(1) コロナ処理CPPフィルム/コロナ処理CPPフィルム

* (2) コロナ処理PETフィルム/コロナ処理PETフィルム

(3) コロナ処理PETフィルム/コロナ処理CPPフィルム

(4) コロナ処理CPPフィルム/コロナ処理ナイロンフィルム

接着剤を被着体に塗布し、80℃×5秒のオープンタイムを取った後、すぐに貼り合わせ、貼り合わせ後50℃×24時間の条件にて静置した。その後、15mm幅にカットし、引張速度：50mm/分、測定雰囲気：25℃×50%RHにてT型剥離試験を行った。接着試験の結果を表6に示す。

【0066】

* 【表6】

	実施例			比較例	
	23	24	25	7	8
水系ポリウレタン系 エマルジョン	E-3	E-4	E-5	E-23	E-24
CPP/CPP	2000以上 CPP材破	2000以上 CPP材破	2000以上 CPP材破	1000	1800
PET/PET	2200	2400	2000	2200	1000
PET/CPP	2000以上 CPP材破	2000以上 CPP材破	2000	1600	1300
CPP/ナイロン	2000以上 CPP材破	2000以上 CPP材破	2000以上 CPP材破	1800	1300

【0067】表6において

CPP：未延伸のポリプロピレン

PET：ポリエチレンテレフタレート

測定単位：gf/15mm

フィルム材破は、CPPフィルムに発生

【0068】

※【発明の効果】以上説明した通り、本発明により、ポリオレフィン含有水性ポリウレタン系樹脂組成物並びに汎用的なポリオレフィンを含めた全てのプラスチック等様々な基材への接着性、密着性を十分に満足させ、耐久性に優れた水系接着剤及び水系塗料を提供することが可能となった。

※

【手続補正書】

【提出日】平成9年9月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】ワンショット法の場合、NCO基/活性水素基の比は、0.5～1未満であり、好ましくは、

0.8～1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタン樹脂の分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合、樹脂を合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】 プレポリマー法の場合、プレポリマー合成時のNCO基／活性水素基の比は1.1～5.0であり、好ましくは1.5～4.0である。1.1未満の場

合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を越える場合は、接着性に乏しくなる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09J 175/04

識別記号

FI

C09J 175/04